

WEST[Help](#)[Logout](#)[Main Menu](#)[Search Form](#)[Result Set](#)[Show S Numbers](#)[Edit S Numbers](#)[First Hit](#)[Previous Document](#)[Next Document](#)[Full](#)[Title](#)[Citation](#)[Front](#)[Review](#)[Classification](#)[Date](#)[Reference](#)[Claims](#)[KWC](#)**Document Number 1**

Entry 1 of 1

File: DWPI

Jan 26, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-266805

DERWENT-WEEK: 199936

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of sugar - by degrading copra meal solution with alkaline earth metal hydroxide and acid

PATENT-ASSIGNEE: UNITIKA LTD[NIRA]

PRIORITY-DATA:

1997JP-0178058

July 3, 1997

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 11018791 A

January 26, 1999

N/A

005

C12P019/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DESCRIPTOR

APPL-NO

APPL-NO

JP11018791A

July 3, 1997

1997JP-0178058

N/A

INT-CL (IPC): C12 P 19/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP11018791A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Copra meal is degraded by adding an alkaline earth metal hydroxide in a solution containing the hydrolyzed copra meal. An acid is added to the solution to obtain an insoluble product which is removed.

USE - For foodstuff, pharmaceutical synthetic powder such as mannitol.

ADVANTAGE - Monosaccharides and polysaccharides can easily be refined from the hydrolyzed copra meal. The method is also cheap.

TITLE-TERMS:

PRODUCE SUGAR DEGRADE COPRA MEAL SOLUTION ALKALINE EARTH METAL HYDROXIDE ACID

DERWENT-CLASS: B03 D16 D17 E13

CPI-CODES: B04-D01; B04-D03; B12-M11G; D05-C08; D06-C; E07-A02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M2 *01* Fragmentation Code H4 H405 H484 H8 J4 J471 K0 L8 L816 L821 L831 M280 M315 M321 M332 M344 M349 M381 M391 M416 M620 M720 M903 M904 M910 N161 Q241 Specific Compounds 01616K 01616P Registry Numbers 1616P
Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code H4 H405 H484 H8 J4 J471 K0 L8 L816 L821 L831 M280 M315 M321 M332 M344 M349 M381 M391 M416 M620 M720 M903 M904 M910 N161 Q241 Specific Compounds 01616K 01616P Registry Numbers 1616P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1616P

L2 ANSWER 1 OF 11 CAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS
 AN 1999:65066 CAPLUS
 DN 130:123890
 TI Manufacture of mono- or oligosaccharides from **copra** meal
 IN Donho, Munehiko; Yoshikawa, Genichi
 PA Unitika Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C12P019-02
 CC 16-5 (Fermentation and Bioindustrial Chemistry)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 11018791	A2	19990126	JP 1997-178058	19970703
AB	Mono- or oligosaccharides are manufd. by hydrolysis of copra meal, mixing the resulted hydrolyzate solns. with alk. earth hydroxides followed by acids, and removing insol. matters. Copra meal (200 g) was treated with Cellulosin GM 5 at 60.degree. for 12 h to give 1.9 L soln. contg. 52 g mannose, which was mixed with Ca(OH)2, blown with CO2, and filtered to give 1.85 L soln. contg. 50.5 g mannose.				
ST	monosaccharide oligosaccharide manuf copra meal hydrolysis;				
IT	Coconut (Cocos nucifera) Flours and Meals (copra meal; manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	Monosaccharides Oligosaccharides, preparation RL: BMF (Bioindustrial manufacture); BPN (Biosynthetic preparation); PUR (Purification or recovery); BIOL (Biological study); PREP (Preparation) (manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	Acids, uses Alkaline earth hydroxides RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses) (manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	37278-89-0, Xylanase RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (Cellulosin HC 100; manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	50-99-7P, Glucose, preparation 59-23-4P, Galactose, preparation 3458-28-4P, Mannose 14417-51-7P, Mannobiose RL: BMF (Bioindustrial manufacture); BPN (Biosynthetic preparation); PUR (Purification or recovery); BIOL (Biological study); PREP (Preparation) (manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	9025-56-3, Hemicellulase 50812-17-4, Galactomannanase 199876-56-7, Sumizyme AC RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses) (manuf. of mono- or oligosaccharides from copra meal by enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)				
IT	124-38-9, Carbon dioxide, uses 1305-62-0, Calcium hydroxide, uses RL: NUU (Nonbiological use, unclassified); USES (Uses)				

(manuf. of mono- or oligosaccharides from **copra** meal by
enzymic hydrolysis and treatment with alk. earth hydroxides and acids)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-18791

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int. Cl.⁶

C 1 2 P 19/02

識別記号

F I

C 1 2 P 19/02

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-178058

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月3日

(71) 出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72) 発明者 鈍實 宗彦

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 吉川 源一

京都府宇治市宇治小椋23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 単糖類又はオリゴ糖類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 飼料、食品及び医薬品原料として有用な単糖類又はオリゴ糖類を安価に製造することのできる方法を提供する。

【解決手段】 コブラミールを分解して単糖類又はオリゴ糖類を製造するに際し、コブラミールの分解物を含む溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を添加した後、酸を添加し、生成した不溶分を除去することを特徴とする単糖類又はオリゴ糖類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コブラミールを分解して単糖類又はオリゴ糖類を製造するに際し、コブラミールの分解物を含む溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を添加した後、酸を添加し、生成した不溶分を除去することを特徴とする単糖類又はオリゴ糖類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はコブラミールを原料とする糖の製造方法に関するものであり、さらに詳しくはコブラミールを原料とするマンノース等の単糖類又はオリゴ糖類の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】マンノースを始めとする単糖類及びオリゴ糖類は様々な生理活性作用が報告されており、近年機能性糖質として注目されている。例えば、マンノースは、飼料へ有害細菌の感染を防止するために添加されたり、食品に用いられ、あるいはマンニトール等の医薬品合成原料等として多岐にわたって用いられている。このような単糖類又はオリゴ糖類を製造する方法としては、例えば、マンノースの場合には、木材、こんにゃく等に含まれるグルコマンナンやグァーガム等に含まれるガラクトマンナンを酸分解や酵素分解することにより製造する方法、モリブデン酸塩を触媒としてグルコースから製造する方法、さらにフラクトースを原料にしてマンノースイソメラーゼを作用させ、マンノース含有液を取得した後、精製することによりマンノースを製造する方法等が提案されている（特開平4-218370号公報、特開平6-292578号公報、特開平8-9986号公報）。

【0003】しかし、これらの方法のうち、モリブデン酸を触媒とする方法のような有機合成法では、できた糖質を食品等の用途に使用するのには安全性の観点から難しいという問題点があった。マンノースイソメラーゼを用いる方法では、反応の平衡が原料のフラクトース側に片寄っているために、マンノースの収量が低く、安価に糖質を製造できないという問題点があった。また、天然の原料からマンナン等の多糖類を一度抽出し、これを分解する方法も提案されているが、天然の原料から各種の多糖類を抽出する操作は、煩雑な操作とコストがかかるため、糖質を安価に製造する上での大きな問題点となっている。

【0004】本発明者らは、このような課題を解決する方法として、椰子油を搾油した残渣であるコブラミールに、コブラミールに作用してマンノースを遊離する活性を有する酵素を直接作用させることにより、マンノースを安価に製造することができることを見出し、すでに新規な製造方法として提案している（特願平9-31863号、マンノースの製造方法）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の方法では、コブラミールに直接酵素を作用させているため、コブラミールに含まれる単糖類及びオリゴ糖類以外の成分、例えば多糖、蛋白質、核酸、脂質、色素等がマンノースと共に遊離し、後の精製工程に負荷をかける要因の一つになっている。これまでこれらの不純物を除去するため、汎過助剤を用いた汎過、合成吸着剤、イオン交換樹脂、活性炭等の吸着剤を用いた精製を試みてきたが、これらの方法によって不純物を完全に除去するために、精製工程を繰り返して行なわなければならない、簡単な工程で単糖類及びオリゴ糖類を精製する方法を開発することが課題となっていた。本発明は、コブラミールの分解物から単糖類又はオリゴ糖類を容易に精製することのできる単糖類又はオリゴ糖類の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意検討の結果、コブラミールの分解物に、アルカリ土類金属の水酸化物を添加した後、酸を添加することにより、多糖、蛋白質、核酸、脂質、色素等の不純物が沈殿するというところを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、コブラミールを分解して単糖類又はオリゴ糖類を製造するに際し、コブラミールの分解物を含む溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を添加した後、酸を添加し、生成した不溶分を除去することを特徴とする単糖類又はオリゴ糖類の製造方法を要旨とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるコブラミールとは、ココ椰子果実内部の核肉を乾燥させて得られる椰子油搾油原料であるコブラから、椰子油を抽出した後の残渣粉砕物であり、約10%の粗脂肪を含む。現在飼料として市販されている典型的なコブラミールには約25重量%のコブラマンナンが含まれている。本発明においては、通常の椰子油製造工程において産出されるものであればいかなる起源、製法のコブラミールであっても使用することができる。脂肪含有量が少ないものほど後処理が容易となり、特に好ましい。

【0009】本発明においてコブラミールを分解する方法としては、硫酸、塩酸等の酸により分解する方法と酵素により分解する方法が挙げられる。コブラミールを分解する酵素としては、マンナーゼ（マンナーゼ）、マンノシダーゼ等のマンナン分解酵素が挙げられる。マンナン分解酵素の由来としては、枯草菌（*Bacillus subtilis*）、糸状菌（*Aspergillus aculeatus*, *A. awamori*, *A. niger*, *A. usamii*, *Humicola insolens*, *Trichoderma harzianum*, *T. koningi*, *T. longibrachiatum*, *T. viride*, *Streptomyces* sp.、担子菌（*Corticium*, *Pycnoporus*

coccineus)等が挙げられるが、Aspergillus 由来の酵素が好適である。特にアスペルギルス・ニガー (Aspergillus niger) 由来のマンナナーゼが好ましい。

【0010】これらの酵素は上記の菌株を培養した培養上清もしくは菌体中に生産されるが、本発明においては、これらの酵素を含有するいかなる画分を使用してもよい。また、必要に応じてこれらの酵素を含有する画分を常法により精製あるいは部分精製して使用することもできる。また、市販の酵素を使用してもよい。

【0011】また、市販のセルラーゼ及びキシラナーゼ、ペクチナーゼ、ガラクタナーゼ等のヘミセルラーゼもまた、コブラミールを分解することがある。

【0012】コブラミールに作用させる、酵素の量としては、特に限定されず、糖質を遊離する量であればよい。酵素の比活性にもよるが、例えばマンナナーゼの場合には原料のコブラミールに対して0.001~10重量%であることが望まれ、0.005~5重量%であることが好ましく、さらに0.01~2.5重量%であることが好ましい。

【0013】酵素によって分解する場合には、例えばコブラミールを水性媒体に懸濁させ、ここへ酵素を加えて攪拌しながら分解させればよい。コブラミールに酵素を作用させる条件としては、通常の酵素反応に用いられる条件であれば特に問題はなく、使用する酵素の最適作用条件及びその他の要因によって適宜選択すればよい。反応の温度としては、酵素が失活しない温度であって、腐敗を防止するために微生物が増殖しにくい温度とすることが望ましい。具体的には、20~90℃、好ましくは40~80℃、さらに好ましくは50~75℃がよい。反応の液のpHとしては酵素の至適作用条件下で反応を行

うのが望ましいことは言うまでもなく、pH2~9、好ましくはpH2.5~8、さらに好ましくはpH3~6とするのがよい。反応時間は使用するコブラミールと酵素の量に依存するが、通常3時間から48時間の間に設定するのが作業上好ましい。

【0014】また、コブラミールに硫酸、塩酸等の酸を作用させることにより糖を遊離させることもできる。用いる酸の濃度としては硫酸の場合20~90容量%、好ましくは50~85容量%、さらに好ましくは60~80容量%がよい。加水分解の条件としては80~121℃が好適である。上記の条件により、酵素あるいは酸を作用させると、コブラミールが分解され、マンノース、グルコース、ガラクトース等の単糖類及びマンノオリゴ糖等のオリゴ糖類が遊離してくる。

【0015】本発明においては、上記のようなコブラミールの分解物の溶液をそのまま用いてもよく、また、濾過、遠心分離を行ってから使用してもよい。

【0016】本発明においては、まず、このようなコブラミールの分解物を含む溶液にアルカリ土類金属の水酸化物を添加して、多糖、蛋白質等の不純物を凝集沈殿さ

せる。本発明に用いられるアルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等が挙げられ、特に水酸化カルシウムによる処理が有効である。その添加濃度としては、不純物が除去できる量であれば特に限定はされないが、通常、原料の固形分に対して0.05~80重量%、好ましくは0.5~30重量%、さらに好ましくは5~20重量%を連続又は間欠的に添加すればよい。これらのアルカリ土類金属の水酸化物の添加の際には、溶液を加温することにより不純物の凝集沈殿を促進することも可能である。

【0017】次に、本発明においては、必要に応じて一定時間放置した後、この溶液に酸を添加して、溶液中のアルカリ土類金属の水酸化物を不溶性の金属塩として沈殿させる。

【0018】本発明に用いられる酸としては、炭酸、リン酸、硫酸等が挙げられるが、特に炭酸ガスを用いることが好ましい。酸の添加量としては、溶液のpHを7.0~12、好ましくは7.5~9.5にコントロールするよう添加すればよい。

【0019】このようにして生成した不溶分(凝集沈殿及び不溶性の金属塩)は遠心分離あるいは濾過により容易に除去でき、清澄な糖液を得ることができる。得られた糖液は、活性炭処理、イオン交換樹脂により脱色脱塩等を行なうことができ、さらに、濃縮、凍結乾燥機あるいはスプレードライヤーにかけることにより製品として得ることができる。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

コブラミール200g(脂肪分10%、水分7.2%)を2Lの水に懸濁した後、セルロシンGM5(阪急バイオインダストリー株式会社製マンナナーゼ、力価10000ユニット/g)を1g添加し、60℃で12時間攪拌下で反応させた。反応終了後、濾過し、マンノースを含む溶液1.9Lを得た。この溶液中の糖の分析を高速液体カラムクロマトグラフィーにより行った。分析の条件としては、分析用カラムとしてバイオラッド社製アミネックスHPLX-87Pを用い、カラム温度85℃、流速0.6mL/minで、水で溶出を行った。糖の検出は示差屈折計を用い、標準品の定量値からマンノースの含有量を求めた。この結果、この溶液1.9L中に52gのマンノースが蓄積していた。

【0021】マンノースを含むこの糖液を60℃まで加温し、これに5.5gの水酸化カルシウムを添加し、15分間攪拌した。このときの溶液のpHは10.7であった。次いで、この溶液に、pHが7.6となるまで炭酸ガスを吹き込み、沈殿を生成させた。この溶液を濾過し、マンノースを含む清澄な糖液を1.85L得た。こ

10

20

30

40

50

の溶液中には50.5gのマンノースが含まれていた。本発明の処理を行なう前の溶液の濁度(OD660)は6.2であったのに対し、本発明の処理を行なった後の溶液の濁度(OD660)は0.08であり、本発明の処理を行なうことにより、コブラミール処理物中の不純物が顕著に減少することがわかる。

【0022】この糖液を、ポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂PA308(三菱化学社製、Cl⁻型、ベッドボリューム100ml)、強酸性陽イオン交換樹脂SK1B(三菱化学社製、H⁺型、ベッドボリューム100ml)、弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30(三菱化学社製、OH⁻型、ベッドボリューム100ml)にこの順序で通液し、マンノースを含む溶液を回収した。回収した溶液をブリックス70となるまでエバポレーターで濃縮し、マンノースを含む清澄な糖液を得た。

【0023】実施例2

コブラミール200g(脂肪分10%、水分7.2%)を1.25Lの水に懸濁した後、スミチームACH(新日本化学工業株式会社製セルラーゼ、力価50,000ユニット/g)を2g添加し、55℃で117時間攪拌下で反応させた。反応終了後、濾過し、マンノースとマンノビオースを含む溶液1.05Lを得た。この溶液中の糖の分析を実施例1と同様にして行った結果、この溶液1.05L中に16.0gのマンノース及び17.5gのマンノビオースが蓄積していた。

【0024】マンノース及びマンノビオースを含むこの糖液を60℃まで加温し、これに5gの水酸化カルシウムを添加し、15分間攪拌した。このときの溶液のpHは10.5であった。次いで、この溶液に、pHが7.5となるまで炭酸ガスを吹き込み、沈殿を生成させた。この溶液を濾過し、マンノース及びマンノビオースを含む清澄な糖液を1.0L得た。この溶液中には15.2gのマンノース及び16.8gのマンノビオースが含まれていた。本発明の処理を行なう前の溶液の濁度(OD660)は6.3であったのに対し、本発明の処理を行なった後の溶液の濁度(OD660)は0.05であり、本発明の処理を行なうことにより、コブラミール処理物中の不純物が顕著に減少することがわかる。

【0025】この糖液を、ポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂PA308(三菱化学社製、Cl⁻型、ベッドボリューム100ml)、強酸性陽イオン交換樹脂SK1B(三菱化学社製、H⁺型、ベッドボリューム100ml)、弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30(三菱化学社製、OH⁻型、ベッドボリューム100ml)にこの順序で通液し、マンノース及びマンノビオースを含む溶液を回収した。回収した溶液をブリックス70となるまでエバポレーターで濃縮して糖液を得た。

【0026】実施例3

コブラミール200g(脂肪分10%、水分7.2%)を2Lの水に懸濁した後、セルロシンHC100(阪急

バイオインダストリー株式会社製キシラナーゼ、力価10,000ユニット/g)を1g添加し、60℃で12時間攪拌下で反応させた。反応終了後マンノースを含む溶液1.9Lを得た。この溶液中の糖の分析を実施例1と同様にして行った結果、この溶液1.9L中に45gのマンノースが蓄積していた。

【0027】マンノースを含むこの糖液を60℃まで加温し、これに5.7gの水酸化カルシウムを添加し、15分間攪拌した。このときの溶液のpHは10.9であった。次いで、この溶液に、pHが7.2となるまで炭酸ガスを吹き込み、沈殿を生成させた。この溶液を濾過し、マンノースを含む清澄な糖液を1.85L得た。この溶液中には42gのマンノースが含まれていた。本発明の処理を行なう前の溶液の濁度(OD660)は6.5であったのに対し、本発明の処理を行なった後の溶液の濁度(OD660)は0.04であり、本発明の処理を行なうことにより、コブラミール処理物中の不純物が顕著に減少することがわかる。

【0028】この糖液を、ポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂PA308(三菱化学社製、Cl⁻型、ベッドボリューム100ml)、強酸性陽イオン交換樹脂SK1B(三菱化学社製、H⁺型、ベッドボリューム100ml)、弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30(三菱化学社製、OH⁻型、ベッドボリューム100ml)にこの順序で通液し、マンノースを含む溶液を回収した。回収した溶液をブリックス70となるまでエバポレーターで濃縮し、マンノースを含む清澄な糖液を得た。得られた糖液の糖含有量は、マンノース36g、グルコース4.7g、ガラクトース3.2gであった(精製収率86%)。

【0029】実施例4

コブラミール200g(脂肪分10%、水分7.2%)を1.25Lの水に懸濁した後、スミチームAC(新日本化学工業株式会社製ヘミセルラーゼ、力価2,000ユニット/g)を2g添加し、55℃で21時間攪拌下で反応させた。この溶液1.05L中に16.5gのマンノースが蓄積していた。

【0030】マンノースを含むこの糖液を60℃まで加温し、これに5.0gの水酸化カルシウムを添加し、15分間攪拌した。このときの溶液のpHは10.0であった。次いで、この溶液に、pHが7.8となるまで炭酸ガスを吹き込み、沈殿を生成させた。この溶液を濾過し、マンノースを含む清澄な糖液を1L得た。この溶液中には15gのマンノースが含まれていた。本発明の処理を行なう前の溶液の濁度(OD660)は6.4であったのに対し、本発明の処理を行なった後の溶液の濁度(OD660)は0.08であり、本発明の処理を行なうことにより、コブラミール処理物中の不純物が顕著に減少することがわかる。

【0031】この糖液を、ポーラス型強塩基性陰イオン

7

交換樹脂PA308（三菱化学社製、 Cl^- 型、ベッドボリューム100ml）、強酸性陽イオン交換樹脂SK1B（三菱化学社製、 H^+ 型、ベッドボリューム100ml）、弱塩基性陰イオン交換樹脂WA30（三菱化学社製、 OH^- 型、ベッドボリューム100ml）にこの順序で通液し、マンノースを含む溶液を回収した。回収した溶液をブリックス70となるまでエバポレーターで

8

濃縮し、マンノースを含む清澄な糖液を得た。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、コアラミールの分解物から単糖類又はオリゴ糖類を容易に精製することができるので、単糖類又はオリゴ糖類を安価に製造することができる。